

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

29.08.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 8月30日

REC'D 04 DEC 2000

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第242949号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):鐘紡株式会社  
信越化学工業株式会社

JP0005838

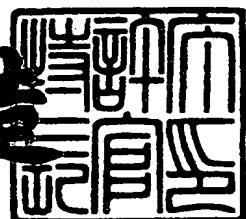
4

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078685

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P1999-0003  
【提出日】 平成11年 8月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 A61K 7/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘紡株式会社  
化粧品研究所内  
【氏名】 黒田 章裕  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷群松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 作田 晃司  
【特許出願人】  
【代表出願人】  
【識別番号】 000000952  
【氏名又は名称】 鐘紡株式会社  
【代表者】 帆足 隆  
【電話番号】 03-5446-3575  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002060  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代表者】 金川 千尋  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010205  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

特平11-24294

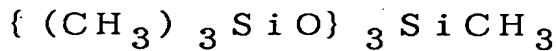
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式を有する化合物と、紫外線防御成分を含有する化粧料。



【請求項2】 上記構造式を有する化合物と、紫外線防御成分および高分子化合物を含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線防御効果の持続性に優れた化粧料に関する。

さらに詳しくは、特定構造の分岐状揮発性シリコーンを配合することで、紫外線防御化粧料の塗膜の完成を速めて、その効果の持続性を向上させ、かつ安定性にも優れた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、揮発性シリコーンとして、環状4量体ジメチルポリシロキサン（オクタメチルシクロテトラシロキサン、以下D4と呼ぶ。）が化粧品に多用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、D4は沸点が175°Cで使いやすいが、凝固点が17°Cにあるため、冬場に、D4を含む製品中でD4が結晶化してしまったり、製品が分離するなどの問題があった。また冬場に、D4を含む製品を製造する際には、D4原料を配合する前に一度加温してD4を溶かす必要があり手間がかかる問題があった。また、同じ揮発性シリコーンとして、環状5量体ジメチルポリシロキサン（デカメチルシクロペンタシロキサン、以下D5と呼ぶ。）が挙げられるが、揮発性が弱い問題があり、紫外線防御の化粧料に高濃度で配合した場合には化粧塗膜

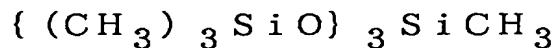
中のD5がなかなか揮発せず、塗膜の強度が弱くなる結果、効果の持続性が低下してしまう問題があった。そこで、D5をD4の結晶化を阻害するために併用されることも多く、揮発性のコントロールは製剤の耐久性を向上させる技術として重要であった。さらに、直鎖状ジメチルポリシロキサン、軽質イソパラフィンなどの従来知られている揮発性溶媒は、皮膚刺激が強い問題点があった。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明人らは、D4の問題点である凝固点の課題を解決すべく、種々の揮発性溶媒について検討を行った結果、特定の構造を有する分岐状のジメチルポリシロキサンの沸点が190℃とD4に近い値を持ちながら、凝固点は-82.8℃であり、冬場にもD4のように固まることもなく、D4と比べてD4を配合した製品の製造が容易であり、かつ紫外線防御の化粧料に配合した際に、化粧塗膜の完成が速く、耐久性に優れた化粧料が得られることを見いだした。

すなわち、本発明は、下記構造式を有する化合物と、紫外線防御成分を含有する化粧料にある。尚、以下では、本化合物のことを「M3T」と呼ぶ。



## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

M3Tは、古くは1970年前後に旧ソビエト連邦で検討されていた化合物であり、例えばDokl.Akad.Nauk SSSR(1976),227(3),607~610頁等の文献に記載があり、物質的には新規化合物ではない。しかしながら、上記文献等には、M3Tを化粧品に配合することについては記載がない。また、化粧品用途について言えば、M3Tは揮発性シリコーンの一種ではあるが、従来の揮発性シリコーンを含む化粧品関連特許は、いずれも環状体または直鎖体の揮発性シリコーンに関するものであり、実施例等でM3Tに言及したものは見られず、M3Tを化粧品に配合する点については新規である。

## 【0006】

M3Tは、例えば、メチルトリクロルシランとトリメチルクロルシランを共加水分解することによって得ることができる。モル比は、メチルトリクロルシラン

1モルに対して、少なくとも3モルのトリメチルクロルシランが必要である。

また、ヘキサメチルジシロキサンとメチルトリアルコキシシランを、酸性触媒存在下で加水分解することによっても得ることができる。モル比は、メチルトリアルコキシシラン1モルに対して、少なくとも1.5モルのヘキサメチルジシロキサンが必要である。メチルトリアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシランを挙げることができる。酸性触媒の具体例としては、硫酸、メタンスルホン酸、トリフロロメタンスルホン酸の他、イオン交換樹脂を使用することもできる。

#### 【0007】

M3Tの化粧料中への配合量は、化粧料の総量に対して、0.1~90.0重量%の範囲で適宜配合することが可能であり、特に好ましくは0.5~40.0重量%である。この配合量の範囲内であれば、M3Tの揮発性溶媒としての特徴を発揮し易い。

#### 【0008】

本発明で用いる紫外線防御成分としては、有機系の紫外線吸収剤（UV-A、Bのいずれに対応していても構わない）、無機系の顔料、金属粉末等の紫外線散乱剤が挙げられる。有機系の紫外線吸収剤の例としては、例えば、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、p-メトキシハイドロケイ皮酸ジエタノールアミン塩、パラアミノ安息香酸（以後、PABAと略す）、エチルジヒドロキシプロピルPABA、グリセリルPABA、サリチル酸ホモメンチル、メチル-O-アミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、オクチルジメチルPABA、サリチル酸オクチル、2-フェニル-ベンズイミダゾール-5-硫酸、サリチル酸トリエタノールアミン、3-(4-メチルベンジリデン)カンフル、2,4-ジヒドロキシベンゾフェニン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシ

ベンゾフェノン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、4-(3,4-ジメトキシフェニルメチレン)-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシルや、これらの高分子誘導体、シラン誘導体等が挙げられる。紫外線吸収剤を用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して、1~20重量%が好ましく、さらに好ましくは3~10重量%である。また、これらの有機系紫外線吸収剤の内、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンが特に好ましく用いられる。

## 【0009】

また、有機系紫外線吸収剤がポリマー粉末中に封止されたものを用いることも可能である。ポリマー粉末は中空であってもなくても良く、ポリマー粉末の平均一次粒子径としては0.1~50μmの範囲にあるものが好ましく、その粒度分布はブロードであってもシャープであっても構わない。ポリマーの種類としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン樹脂、ナイロン、アクリルアミド樹脂等が挙げられる。これらのポリマー粉末中に、粉末重量の0.1~30.0重量%の範囲で有機系紫外線吸収剤を取り込ませた粉末が好ましく、特にUVA吸収剤である4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを配合することが好ましい。

## 【0010】

無機系の顔料、金属粉末等の紫外線散乱剤の例としては、微粒子金属酸化物やアルミニウムフレーク、ステンレスフレーク等が挙げられるが、微粒子金属酸化物が特に好ましい。微粒子金属酸化物とは、平均一次粒子径が5~100nmの範囲にあり紫外線防御効果を有するものを指し、例えば、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム、微粒子酸化鉄が挙げられる。これらの微粒子金属酸化物の1種以上、好ましくは2種以上を組み合わせて使用することが好ましい。例えば微粒子酸化チタンと微粒子酸化亜鉛を組み合わせることが好ましい。微粒子金属酸化物の粒度分布は特にシャープである必要はなく、シャープであってもブロードであっても構わない。また、微粒子金属酸化物の形状としては

、球状、針状、棒状、紡錘状、不定形状、板状など特に限定されず、さらに結晶形についてもアモルファス、ルチル型、アナターゼ型など特に限定されない。また、微粒子酸化チタンに鉄をドーピングした黄色微粒子酸化チタンなども使用可能である。

## 【0011】

さらに、これらの微粒子金属酸化物は、従来公知の表面処理、例えば、フッ素化合物処理、シリコーン処理、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹼処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理等によって事前に表面処理されていても構わないと、表面処理を行う場合では、シリコーン、シラン、フッ素化合物、アミノ酸系化合物、金属石鹼から選ばれる1種以上の表面処理によって撥水化処理されていることが好ましい。シリコーン処理の例としては、メチルハイドロジエンポリシロキサンの被覆・加熱処理が挙げられ、シランとしてはアルキルシラン処理が挙げられ、フッ素化合物としてはパーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルシリコーン、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーン、パーフルオロアルキルシランなどが挙げられ、アミノ酸系化合物としては、N-ラウロイル-L-リジンが挙げられ、金属石鹼としてはステアリン酸アルミニウムなどが挙げられる。さらに、本発明で用いる微粒子金属酸化物は、光触媒活性を抑制するために、粒子表面にシリカ、アルミナから選ばれる金属酸化物層が設けてあることが好ましく、特に好ましくは微粒子金属酸化物をシリカ、アルミナで被覆した後、上記撥水化表面処理が行われていることが好ましい。

## 【0012】

無機系の顔料、金属粉末等の紫外線散乱剤の配合量としては、化粧料の総量に対して、0.1～35.0重量%が好ましく、さらに好ましくは3.0～30.0重量%である。この配合量の範囲内であれば、効果的な紫外線防御効果が得られる。

## 【0013】

本発明の化粧料では、樹脂などの高分子化合物を配合することが好ましい。これらの高分子化合物は、一般的に化粧塗膜が汗や水に流れ落ちるのを防止する効果が高いため、化粧効果、特に紫外線防御効果の持続性を向上させることに役立つ。本発明で言う高分子化合物は油溶性であっても、水溶性であっても構わないが、より持続性が向上できる油溶性化合物であることが好ましい。本発明で用いる高分子化合物の例としては、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル共重合体（プラスサイズ、互応化学社製）、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体（レジン28-1310、NSC社製）、酢酸ビニル/クロトン酸/ビニルネオデカネート共重合体（28-2930、NSC社製）、メチルビニルエーテルマレイン酸ハーフエステル（ガントレッジES、ISP社製）、*t*-ブチルアクリレート/アクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体（ルビマー、BASF社製）、ビニルピロリドン/ビニルアセテート/ビニルプロピオネート共重合体（ルビスコールVAP、BASF社製）、ビニルアセテート/クロトン酸共重合体（ルビセットCA、BASF社製）、ビニルアセテート/クロトン酸/ビニルピロリドン共重合体（ルビセットCAP、BASF社製）、ビニルピロリドン/アクリレート共重合体（ルビフレックス、BASF社製）、アクリレート/アクリルアミド共重合体（ウルトラホールド、BASF社製）、ビニルアセテート/ブチルマレート/イソボルニルアクリラート共重合体（アドバンテージ、ISP社製）、カルボキシビニルポリマー（カーボポール、B. F. GOODRICH社製）、架橋型ポリアクリル酸（ペミュレン、B. F. GOODRICH社製）等のアニオン性高分子化合物や、ジアルキルアミノエチルメタクリエート重合体の酢酸両性化合物（ユカフォーマー、三菱化学社製）、アクリル酸オクチルアクリルアミド/アクリル酸ヒドロキシプロピル/メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体（AMPHOMER、NSC社製）等の両性高分子化合物や、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレートの4級化物（GAFQUAT、ISP社製）、メチルビニルイミダゾリウムクロリド/ビニルピロリドン共重合体（ルビコート、BASF社製）等のカチオン性高分子化合物や、ポリビニルピロリドン（ルビスコールK、BASF社製）、ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体（ルビスコールVA、BASF社製）、ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタク

リレート共重合体（コポリマー937、ISP社製）、ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクレレート共重合体（コポリマーVC713、ISP社製）等のノニオン性高分子化合物などがある。また、セルロースまたはその誘導体、ケラチン及びコラーゲンまたはその誘導体、アルギン酸カルシウム、プルラン、寒天、ゼラチン、タマリンド種子多糖類、キサンタンガム、カラギーナン、ハイメトキシルペクチン、ローメトキシルペクチン、ガーガム、アラビアゴム、結晶セルロース、アラビノガラクタン、カラヤガム、トラガカントガム、アルギン酸、アルブミン、カゼイン、カードラン、ジェランガム、デキストラン等の天然由来高分子化合物、さらにはシリコーンガム、シリコーン樹脂、アクリル化シリコーン、シリコーンエラストマー、シリコーン化プルランなども好適に用いることができる。この内、M3Tと相性の良いシリコーン系高分子化合物が好ましく用いられる。シリコーン系高分子としては、特にトリメチルシロキシケイ酸やフッ素化シリコーン樹脂等が好ましい。これらの高分子化合物の配合量としては、化粧料の総量に対して、0.1～20.0重量%が好ましい。

#### 【0014】

本発明の化粧料では、M3Tと紫外線防御成分以外に、通常化粧料に用いられる油剤、粉体、界面活性剤、防腐剤、香料、保湿剤、塩類、溶媒、酸化防止剤、キレート剤、中和剤、pH調整剤、昆虫忌避剤、生理活性成分等の各種成分を使用することができる。

#### 【0015】

本発明の化粧料の剤型としては、油性、油中水型、水中油型などの剤型が挙げられるが、耐水性に優れる油性、油中水型が好ましい。化粧料の種類としては、サンスクリーン剤、サンタン剤、化粧下地料、ファンデーション、口紅、ヘアコンディショナー、シャンプー、ヘアーセット剤等が挙げられる。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。

また、実施例及び比較例の評価に用いた化粧料の各種特性に対する評価方法を

以下に示す。

## 【0017】

## 1. 官能特性評価

専門パネラー10名を用いて、製品の官能特性を評価した。「紫外線防御効果の持続性が高いか否か」、「感触が良いか否か」の各官能特性に関して、優れている場合を+5点、劣っている場合を0点とし、その間を計4段階で評価し、全員の点数の合計を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど、評価が高いことを示す。

## 【0018】

## 2. 低温時安定性試験

0℃の恒温層に製品を放置した場合に製剤中での結晶の析出の有無を目視判定した。

## 【0019】

## 実施例1

表1の処方に従ってサンスクリーン剤を作製した。紫外線防御成分としては、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、処理微粒子酸化チタン、処理微粒子酸化亜鉛、処理黄色微粒子酸化チタンを用い、高分子化合物としては、シリコーン系樹脂の一種であるトリメチルシロキシケイ酸を用いた。

尚、処理微粒子酸化チタンとしては、平均粒子径17nmのシリカ・アルミナで被覆された微粒子酸化チタンをオクチルトリメトキシシランにて8重量%の被覆量で被覆し、160℃にて加熱処理したものを用い、処理微粒子酸化亜鉛としては、平均粒子径50nmのシリカ処理微粒子酸化亜鉛をメチルハイドロジエンポリシロキサンにて3重量%の被覆量で被覆し170℃にて加熱処理したものを用いた。また、処理黄色微粒子酸化チタンとしてはシリカ処理した鉄ドーピング微粒子酸化チタンをメチルハイドロジエンポリシロキサンにて3重量%の被覆量で被覆し130℃にて加熱処理したものを用いた。

## 【0020】

(表1)

成 分

配合量 (重量%)

## 成分A

処理微粒子酸化チタン	8.0
M3T	12.0

## 成分B

処理黄色微粒子酸化チタン	0.8
処理微粒子酸化亜鉛	17.0

## 成分C

三次元架橋型オルガノポリシロキサン球状粉末	1.0
ジメチコノール	6.0
M3T	17.0
トリメチルシロキシケイ酸	6.0
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	10.0

## 成分D

エチルアルコール	5.0
精製水	残量
アロエエキス	0.5

## 【0021】

成分Aをローラーミルを用いて粉碎しペースト化した。成分Cを素混合し、ミキサーを用いてよく粉碎した。成分Bと成分Cを混合し、よく分散した後、成分Aを加え、さらによく混合した。次いで均一に溶解した成分Dを加え、よく攪拌した後、ステンレスボールと共に容器に充填して製品を得た。

## 【0022】

## 比較例1

実施例1のM3Tの代わりにD4を用いた他は全て実施例1と同様にして製品を得た。

## 【0023】

## 比較例2

実施例1のM3Tの代わりにD5を用いた他は全て実施例1と同様にして製品

を得た。

## 【0024】

実施例及び比較例の評価結果を表2に示す。

## 【0025】

(表2)

## 持続性が高い 感触が良い 低温時の安定性試験

実施例1	4 4	4 2	問題無し
比較例1	4 5	4 3	問題あり(析出)
比較例2	3 8	3 0	問題無し

## 【0026】

表2の試験結果より、本発明の実施例は比較例と比べて優れていることが判る。比較例1は、M3Tの代わりにD4を用いた例であるが、揮発性が高く、紫外線防御効果の持続性にも優れていたが、低温時にはD4の析出が発生した。このため、冬用製品には使用ができないことが判った。また、比較例2ではM3Tの代わりにD5を用いたが、感触が油っぽくなる問題が認められた。これに対して本実施例は、全体的に感触面、効果の持続性、製剤の安定性に優れた結果を示した。さらには、M3Tを配合することによる人体の皮膚への安全性の問題もなかった。

## 【0027】

## 【発明の効果】

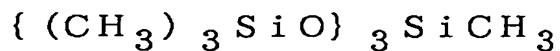
以上のことから、本発明は、 $\left(\left(\text{CH}_3\right)_3\text{SiO}\right)_3\text{SiCH}_3$ の構造を有する特定の化合物を紫外線防御成分と共に配合することで、紫外線防御化粧料の塗膜の完成を速めて紫外線防御効果の持続性を向上させ、かつ安定性にも優れた化粧料が得られることは明らかである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】紫外線防御効果の持続性を向上させ、かつ安定性にも優れた化粧料を提供する。

【解決手段】下記構造式を有する化合物と、紫外線防御成分を含有する化粧料。



【選択図】なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第242949号
受付番号	59900836394
書類名	特許願
担当官	仲村 百合子 1730
作成日	平成11年10月12日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【特許出願人】	申請人 000000952
【識別番号】	東京都墨田区墨田五丁目17番4号
【住所又は居所】	鐘紡株式会社
【氏名又は名称】	
【特許出願人】	申請人 000002060
【識別番号】	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
【住所又は居所】	信越化学工業株式会社
【氏名又は名称】	

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [00000952]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

氏 名 鐘紡株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**